Über Derivate der Merkaptane des Anthrachinons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Fritz Moeller

aus

Kassel.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1911.

Dekan:

Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meiner lieben Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0115

Die Darstellung von Merkaptanäthern des Anthrachinons gelang Gattermann und Pohl im Jahre 1904; doch schlugen alle Versuche fehl, hieraus die freien Merkaptane zu gewinnen. Erst vor einigen Jahren fand Gattermann eine neue Reaktion auf, welche diese Stoffe leicht zugänglich machte. Nach dieser werden Amidoanthrachinone über die Diazoverbindung hin, auch ohne Gegenwart von Kupfersalzen, in Kernrhodanide übergeführt, zu deren Verseifung in alkoholischem Kali ein vorzügliches Mittel gefunden wurde. Somit war ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Anthrachinonmerkaptane geschaffen.

Einen anderen Weg, um leicht zu diesen Stoffen zu gelangen, zeigte ein Patent[1] der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Läßt man nämlich auf Halogenanthrachinone Alkali-Sulfide oder Polysulfide einwirken, so erhält man die betreffenden Merkaptane als Alkalisalze:

$$\text{Anthr. Cl.} + \text{NaSNa} = \text{Anthr. SNa} + \text{NaCl.}$$

Gattermann hat nun mit seinen Schülern eine Anzahl Anthrachinonmerkaptane nach seiner Methode dargestellt und durch zahlreiche Derivate näher gekennzeichnet. Dabei entdeckte er in den Disulfiden eine neue Klasse schwefelhaltiger Farbstoffe.

Ein Stoff, der die Anwendung der beiden vorerwähnten Methoden zur Gewinnung von Merkaptanen in

[1] D. R. P. Kl. 22d No. 204722 und No. 206536.

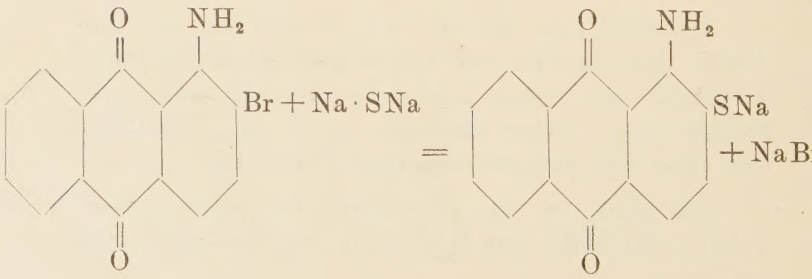
beliebiger Reihenfolge gestattet, mußte in dem 1-Amino-2-Bromanthrachinon vorliegen, das mir als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen zugewiesen wurde.

Dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Direktion der Elberfelder Farbenfabriken verdanke ich die Überlassung reichlicher Mengen dieses Materials in vorzüglicher Beschaffenheit. Es ist mir eine angenehme Pflicht, hierfür an dieser Stelle meinem verbindlichsten Dank Ausdruck geben zu können.

Bei der Bearbeitung des 1-Amino-2-Bromanthrachinons hoffte ich durch stufenweisen Ersatz der Aminogruppe und des Bromatoms durch den Sulfhydrylrest schließlich zum freien Dithioalizarin zu gelangen. Diesem Ziele konnte ich leider nur insofern nahekommen, als es mir gelang, Äther dieses Dithiophenols zu gewinnen. Meine Bemühungen, das freie Dithioalizarin zu erhalten, mußte ich als erfolglos aufgeben.

Ich begann meine Arbeit damit, aus dem 1-Amino-2-Bromanthrachinon das 1-Amino-2-Merkaptan und eine Reihe seiner Derivate darzustellen.

Schon kurzes Kochen mit alkoholischem Schwefelnatrium bewirkt den quantitativen Austausch des Bromatoms gegen den SNa-Rest:



Durch Ansäuern wird das freie Merkaptan gewonnen, das jedoch unbeständig ist und äußerst leicht in das Disulfid übergeht.

Wie bei allen Merkaptanen des Anthrachinons liegt auch in dem 1-Amino-2-Merkaptan ein Wollfarbstoff vor. Er ist besonders deshalb von Interesse, weil sein Verhalten als substituiertes Merkaptan einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der von Koch[1] beschriebenen Unterschiede im Verhalten der einfachen 1- und 2-Merkaptane ergeben konnte. Koch stellte nämlich fest, daß die Oxydation der Merkaptane der 2-Reihe sowohl auf der Wolle wie in Lösung bedeutend schwieriger verläuft wie in der 1-Reihe. Während das 1-Merkaptan schon nach kurzer Zeit und bei mäßiger Erhitzung des Färbebades eine reine goldgelbe Färbung auf Wolle ergab, mußte bei einer Ausfärbung mit 2-Merkaptan die Wolle im Farbbade während der Dauer einer Stunde zum kräftigen Sieden erhitzt werden, um eine auch nur schwache, unansehnliche schmutziggelbe Ausfärbung zu erzielen. Beim Seifen der Wolle zeigte sich dann überdies, daß der größte Teil der Färbung noch aus Merkaptan bestand, sich also wieder abseifen ließ, während nur ein geringer Teil als Disulfid auf der Faser haften geblieben war.

Ein mit meinem 1-Amino-2-Merkaptan angestellter Färbeversuch bestätigte das von Koch für die 2-Merkaptane als typisch bezeichnete Verhalten. Durch den Eintritt der Amidogruppe in das 2-Merkaptan erhält man unter geeigneten Bedingungen eine intensive, rein ziegelrote Ausfärbung. Auf die in das Farbbad gebrachte Wolle zieht das Merkaptan sehr rasch mit braunroter Farbe auf, aber diese Färbung läßt sich leicht mit Seife wieder abziehen. Erhitzt man dagegen

[1] Werner Koch, Diss. Freiburg 1910.

reichlich eine Stunde zum lebhaften Sieden, so geht die braunrote Färbung immer mehr in eine ziegelrote — die des Disulfids — über. Verbringt man die braunrote Ausfärbung nach dem Waschen mit Wasser und ohne Abseifen in eine verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung, so bildet sich sofort das intensiv ziegelrot gefärbte Disulfid auf der Faser, das sich nunmehr mit Seife nicht mehr abwaschen läßt.

Die alkalische 1-Amino-2-Merkaptanlösung zeichnet sich, wie die fast aller Anthrachinonmerkaptane, durch überaus große Reaktionsfähigkeit aus, und die mit ihr erhaltenen Umsetzungsprodukte zeigen die Eigenschaft, sich meist in wohlausgebildeten Kristallen gewinnen zu lassen.

Besonders leicht tritt das Natriumatom der Merkaptidgruppe mit aliphatisch gebundenem Halogen in Reaktion.

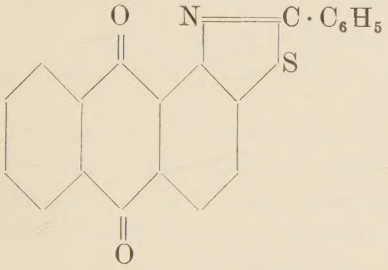
Durch Einwirkung von Jodmethyl, Jodäthyl und Benzylchlorid erhielt ich so den 1-Amino-2-Methyl-, Äthyl- und Benzyl-Thioäther in guter Ausbeute. Die beiden erstgenannten Äther charakterisierte ich dadurch näher, daß ich in die Aminogruppe den Acetyl- und Benzoylrest einführte.

Den mit dem Benzyläther isomeren p-Tolylthioäther konnte ich aus p-Thiokresol und 1-Amino-2-Bromanthrachinon durch Kochen in alkoholischer Lösung darstellen; in gleicher Weise gewann ich aus Thiophenol und meinem Ausgangsmaterial den 2-Thiophenyläther.

Wie aliphatisch gebundenes Halogen reagiert auch das Chlor im 1-, 3-, 4-Dinitrochlorbenzol. Ich ließ dieses mit meinem 1-Amino-2-Natriummerkaptid in Reaktion treten und gelangte so zum 1-Amino-2-Dinitrothiophenyläther des Anthrachinons.

Hierauf versuchte ich, aus dem 1-Amino-2-Merkaptid

durch Benzoylchlorid den Benzoylthioester oder dessen 1-Benzoylamin darzustellen. Statt des erhofften Produktes erhielt ich indessen in glatter Reaktion einen anderen Stoff, dem, wie die Analyse ergab, nur folgende Struktur zukommen konnte:

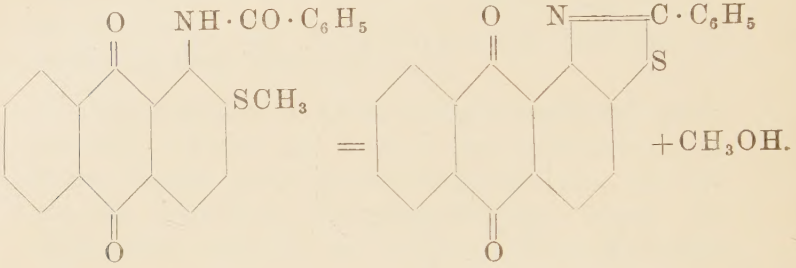


Einen Stoff analoger Zusammensetzung in der Benzolreihe gewann Hofmann[1] aus Benzoylchlorid und Orthoamidothiophenol. Er nannte ihn Benzenylamidothiophenol; man könnte dieses Produkt auch als Benzophenylthiazol bezeichnen und, dem entsprechend, die von mir erhaltene Substanz als Anthrachinonphenylthiazol.

Für die Bildung dieses Ringschlusses liegen, meiner Auffassung nach, zwei Möglichkeiten vor. Entweder ist sofort ein Mol. Amidomerkaptid mit einem Mol. Benzoylchlorid unter gleichzeitiger Wasserabspaltung in Reaktion getreten, oder das Phenylthiazol hat sich erst sekundär aus einem Dibenzoylderivat des Amidomerkaptans unter Abscheidung von Benzoësäure gebildet. Wenn es mir auch nicht gelungen ist, dieses Zwischenprodukt zu isolieren, so liegt meines Erachtens ein Beweis für die letztere Annahme in folgender Tatsache: Ich konnte das Phenylthiazol auch aus dem 1-Amino-

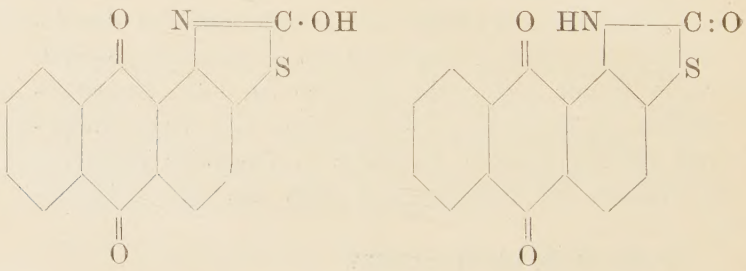
[1] Ber. d. D. Ch. G. 12, 2365.

2-Thiomethyl-, bzw. Äthyl- und Benzyläther durch Kochen mit Benzoylchlorid gewinnen. Hierbei mußte notwendigerweise ein Molekül Alkohol ausgetreten sein, das sofort durch das überschüssige Benzoylchlorid verestert wurde.



Mehrere Versuche, auch aus dem 1-Amino-2-Thiophenyläther den Phenylrest durch Benzoylchlorid abzuspalten, mißlangen, vermutlich, weil der aromatische Phenylrest fester an den Schwefel gebunden ist als das Alkyl in den anderen untersuchten Äthern.

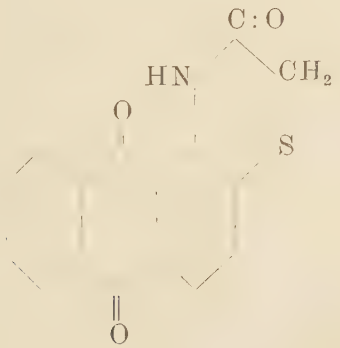
Aus dem Natriummerkaptid meines Ausgangsmaterials und Chlorkohlensäureester bildete sich leicht ein Monothiokohlensäureester. Beim Kochen mit Eisessig oder alkoholischem Kali und nachfolgenden Ansäuern lieferte dieser indessen nicht, wie zu erwarten war, die freie Säure, sondern sogleich, unter Austritt von Wasser, ein Kondensationsprodukt folgender Zusammensetzung:



Der ersten Formel nach wäre dieser Stoff als eine Oxythiazolverbindung des Anthrachinons anzusprechen, nach der zweiten Formel als ein Hydroketothiazol. Die letztere Auffassung bietet mehr Wahrscheinlichkeit, weil die Substanz, im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten in der Benzolreihe [1], keine Phenoleigenschaften zeigt. Sie ist nämlich nur durch langes Kochen mit alkoholischem Kali in Lösung zu bringen; vielleicht tritt hierbei schon Aufspaltung des Ringes ein.

Aus Merkaptiden und Monochloressigsäure bilden sich Thioglykolsäuren. Bei Orthoamidothiophenolen verläuft diese Reaktion derart, daß sich zwar das Alkalisalz der Thioglykolsäure bildet; versucht man indessen, die Säure in Freiheit zu setzen, so tritt sofort Wasserabspaltung zwischen der Carbonyl- und der Amidogruppe ein und es entsteht ein Dihydroketoparathiazin [2].

Die gleiche Reaktion fand bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf das 1-Amino-2-Natriummerkaptid statt, und es bildete sich ein Anthrachinondihydrothiazin:

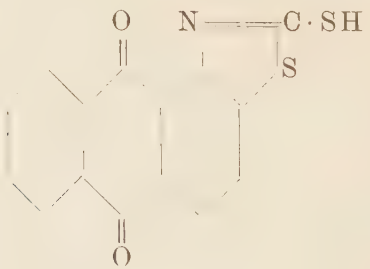


[1] Ber. d. D. Ch. G. 12, 1127.
[2] Ber. d. D. Ch. G. 30, 608.

Das Reaktionsprodukt erweist sich als alkaliunlöslich. Durch lange Behandlung mit kochendem alkoholischem Kali geht ein ganz geringer Teil mit roter Farbe in Lösung, vermutlich unter Sprengung des Ringschlusses. Wenigstens nimmt das Unger bei dem von ihm untersuchten Benzothiazin an.

Während es nun Unger nicht gelang, den Äthylester der Orthoamidophenylthioglykolsäure darzustellen, konnte ich bei meinem Merkaptid den Ester leicht durch Einwirkung von Chloressigester erhalten. Beim Verseifen des Esters mit Säuren oder Alkalien tritt ebenfalls Laktambildung ein.

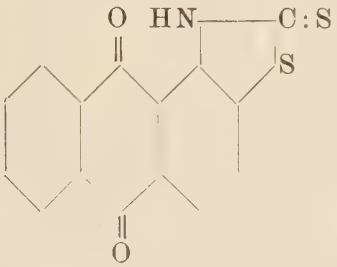
Aus Orthoamidomerkaptanen und Schwefelkohlenstoff entstehen Thiazolmerkaptane (Hofmann[1]). Um zum Anthrachinonthiazolmerkaptan zu gelangen, schloß ich 1-Amino-2-Natriummerkaptid mit Schwefelkohlenstoff im Bombenrohr ein und erhitzte einige Zeit auf etwa 120°. Beim Ansäuern der erhaltenen alkalischen Lösung wurde der erhoffte Stoff in quantitativer Ausbeute erhalten:



Das Alkalisalz des Merkaptans tritt leicht mit Jodalkyl unter Ätherbildung in Reaktion. Ein Disulfid durch Oxydation mit Ferricyankaliumlösung zu erzielen,

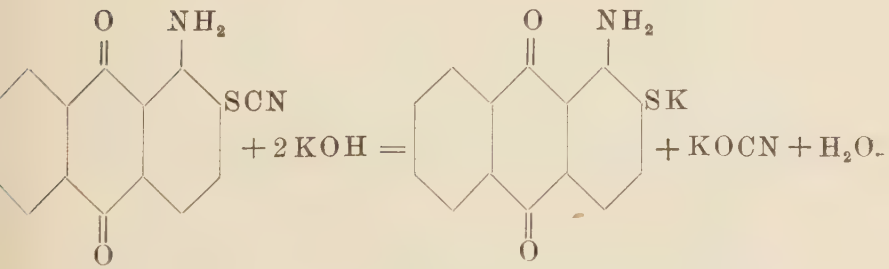
[1] Ber. d. D. Ch. G. 20, 1791 ff.

war mir, wie die Molekulargewichtsbestimmung bewies, nicht möglich. Ich schloß daraus, daß wohl auch dieser Stoff in einer zweiten tautomeren Form auftritt, und daß ich außer dem eigentlichen Merkaptan die entsprechende Thiocarbonylverbindung in Händen hatte:

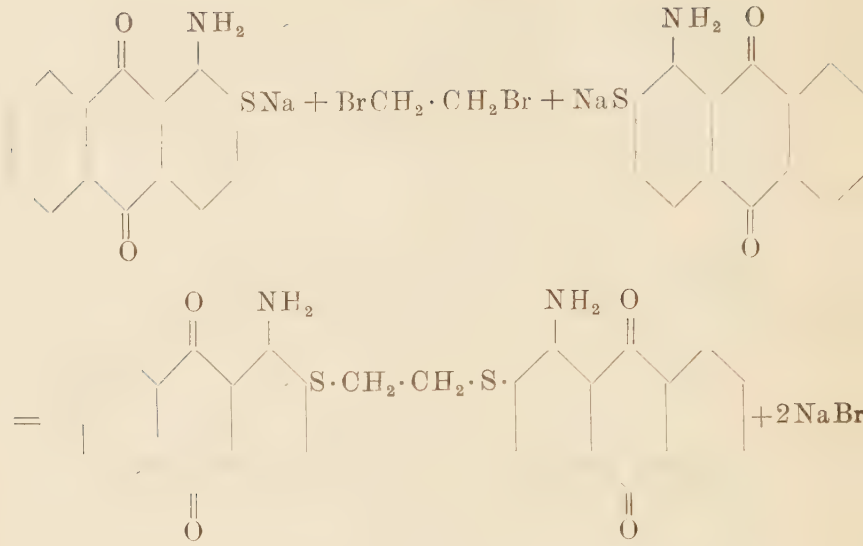


Mit Jodcyan vermochte ich aus dem 2-Merkaptid das 1-Amino-2-Rhodananthrachinon darzustellen.

Durch Kochen mit 10%igem alkoholischem Kali ist dieses Rhodanid leicht wieder zum Merkaptid zu verseifen:



Durch Einwirkung von Äthylenbromid auf das 2-Merkaptid konnte ich einen Di-1-Amido-di-2-anthrachinonyldithioglykoläther gewinnen.



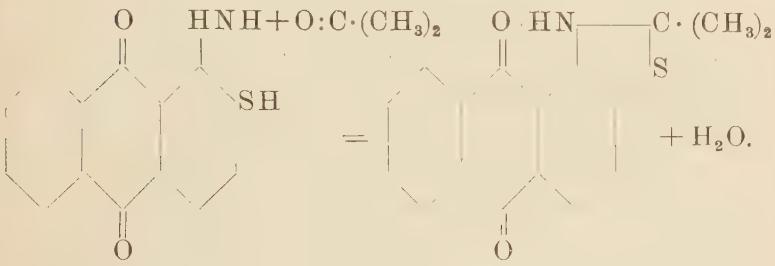
Auch s-Dichloräthylen ließ ich mit dem 1-Amino-2-Natriummerkaptid zur Reaktion gelangen. Da aber an einem doppelt gebundenem Kohlenstoffatom haftendes Halogen sich viel indifferenter verhält als solches an einem Kohlenstoffatom mit einfacher Bindung, konnte eine quantitativ verlaufende Reaktion nur im geschlossenen Rohr bei 110° erzielt werden.

Die Färbung des gewonnenen Di-1-Amino-2-Acetylenthioäthers ist dunkler als die des eben beschriebenen Dithioglykoläthers. Wiederum ein Beweis für die schon früher[1] gemachte Wahrnehmung, daß durch den Eintritt einer Doppelbindung die Farbe vertieft wird.

Ketone reagieren im allgemeinen mit Merkaptanen derart, daß der Wasserstoff von zwei Molekülen Merkaptan zusammen mit dem Sauerstoff des Ketons als Wasser unter Bildung eines Merkaptols austritt. Als

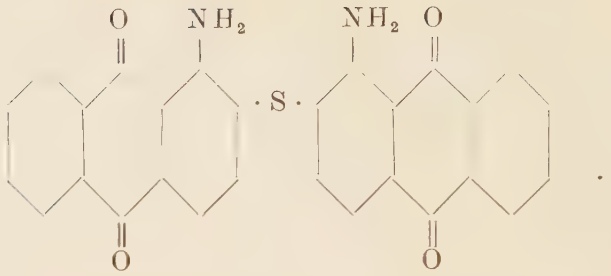
[1] Walter Maaß, Diss. Freiburg 1910.

ich aber auf das 1-Amino-2-Anthrachinonmerkaptan Aceton einwirken ließ, trat, wie ich aus der Molekulargewichtsbestimmung und den Analysen ersah, Reaktion in einem anderen Sinne ein. Es fand dabei ein Ringschluß statt, derart, daß der Merkaptanwasserstoff und ein Wasserstoffatom der Amidogruppe mit dem Ketonsauerstoff des Acetons als Wasser austraten unter Bildung eines Hydrodimethylthiazols:



Dieser Stoff zeigt intensiv schwarzrote Färbung. Ein Acetyl- oder Benzoylderivat darzustellen gelang mir nicht. Dagegen reagierte das Hydrothiazol, ähnlich dem Pyrrol, in alkoholisch alkalischer Lösung mit Jodmethyl. Das hierbei entstehende Reaktionsprodukt ließ sich jedoch, trotz vieler Versuche, nicht in kristallinischem oder analysenreinem Zustande gewinnen, so daß ich von seiner näheren Untersuchung absehen mußte.

Saugt man durch die mäßig erwärmte 2-Merkaptidlösung einen Luftstrom oder oxydiert durch Zugabe von Ferricyankaliumlösung, so erhält man das 2-Disulfid des 1-Aminoanthrachinons. Wird dieser Stoff mehrere Stunden im Luftbade auf 150—200° erhitzt, so entsteht daraus ein Monosulfid folgender Konstitution:



Hinsberg[1] hat gefunden, daß Disulfide, auf hohe Temperatur erhitzt, sich in Mono- und Trisulfide umlagern. Das Vorhandensein von Trisulfid war aber in meinem Falle nicht nachweisbar; denn das rohe Reaktionsprodukt war vollkommen unlöslich in alkoholischem Kali, während Trisulfid zum Merkaptid hätte aufgespalten werden müssen. Es bestände demnach nur noch die Möglichkeit, daß molekularer Schwefel abgespalten wurde. In der Tat konnte ich bei dem heißen Rohprodukte einen starken Geruch nach Schwefeldioxyd wahrnehmen. Zu dem 2-Trisulfid gelangte ich auf einem überraschenden Wege, als ich nämlich Tetrabromäthan mit 1-Amino-2-Natriummerkaptid bei Gegenwart von Schwefelnatrium zur Reaktion brachte.

Wie Troeger und Hornung[2] angeben, entstehen Trisulfide durch Einwirkung von Schwefelchlorid, SCl_2, auf Merkaptane. Ich vermute daher, daß das Tetrabromäthan primär mit Schwefelnatrium nach folgender Gleichung reagiert hat:

$$C_2H_2Br_4 + Na_2S = C_2H_2 + 2\,NaBr + SBr_2.$$

Aus einem Molekül des entstandenen Schwefelbromids und zwei Molekülen des Merkaptids hat sich dann sofort das Trisulfid gebildet.

---

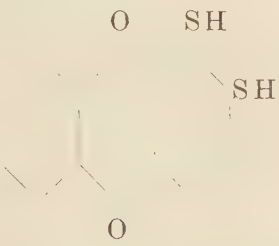
[1] Ber. d. D. Ch. G. 43, 1874.

[2] Journ. f. prakt. Chem. 60, 134.

Ich ging darauf zu den Versuchen über, auch die Amidogruppe in der 1-Stellung gegen den Sulfhydrylrest auszutauschen.

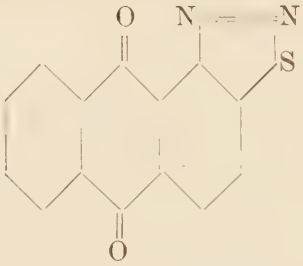
Zunächst gedachte ich aus meinem Ausgangsmaterial das 1-Rhodan-2-Bromanthrachinon darzustellen. Zahlreiche, mit aller Sorgfalt angestellte Versuche führten dagegen stets zu einem Gemisch von 1-Rhodan-2-Brom- und 1-2-Dirhodananthrachinon, dessen Bestandteile nicht voneinander zu trennen waren. Weder durch Zusatz der berechneten Menge Rhodankalium zu dem Diazosulfate noch durch einen sehr großen Überschuß an ersterem konnte ich eine, in der einen oder anderen Richtung in überwiegendem Maße verlaufende Reaktion erzielen.

Wäre es mir gelungen, das 1-Rhodan-2-Bromanthrachinon zu fassen, so hätte ich durch Verseifung zum 1-Merkaptan und durch nachfolgende Behandlung mit Schwefelnatrium zum 1-2-Dimerkaptan, dem Dithioalizarin gelangen können.



Um dieses Stoffes dennoch habhaft zu werden, versuchte ich einen anderen Weg einzuschlagen. Ich ging vom 1-Amino-2-Disulfid aus und wollte durch Diazotieren zum 1-Dirhodanid und so zum 1-Dimerkaptan kommen. Durch Reduktion wollte ich das 2-Disulfid zum Merkaptan aufspalten und wäre dann so zu dem gesuchten Dithioalizarin gelangt. Die Reaktion verlief

aber nicht in der gewünschten Richtung. Es bildete sich nämlich quantitativ das Anthrachinonyl-1-2-Diazosulfid:



Das entsprechende Benzoldiazosulfid stellte Jacobson [1] durch Diazotieren des freien o-Amidothiophenols dar.

Da es mir nicht möglich war, das freie Dithioalizarin zu erzielen, versuchte ich wenigstens auf einem Umwege einige seiner Derivate zu gewinnen.

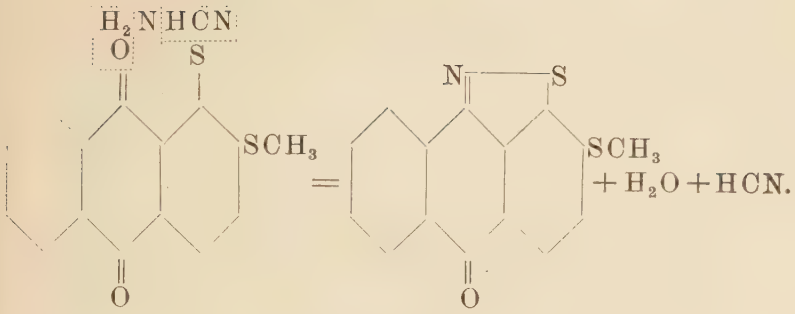
Ohne bemerkenswerte Schwierigkeiten gelang es mir, in dem 1-Amino-2-Thiomethylanthrachinon die Amidogruppe über die Diazoverbindung in das Rhodanid und dieses durch Verseifung in das 1-Merkaptan überzuführen. Zur Charakterisierung letzteren Stoffes, der in reinem Zustand nicht zu erhalten ist, stellte ich das 1-Disulfid und verschiedene Thioäther wie den Methyl-, Äthyl- und Benzyläther dar.

Durch Erhitzen des 1-Rhodan-2-Thiomethylanthrachinons mit wässrigem konzentriertem Ammoniak im Bombenrohre erzielte ich in guter Ausbeute eine Substanz, die sich als Thiazolverbindung erwies. Die Bildung dieses Stoffes muß, wie schon früher [2] festgestellt wurde, nach folgendem Reaktionsschema erfolgt sein:

---

[1] Liebigs Annalen 277, 212.

[2] Suchier, Diss. Freiburg 1910.



Um die Übersicht über die aus meiner Arbeit hervorgegangenen Stoffe zu erleichtern, lasse ich hier eine Zusammenstellung derselben folgen.

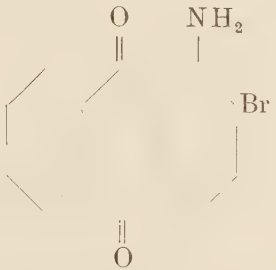
Tabelle.

Ausgangsmaterial: 1-Amino-2-Bromanthrachinon		F. P. 181°
1.	1-Amino-2-Thiomethyläther	F. P. 180°
2.	Diacetylderivat des Thiomethyläthers	F. P. 220°
3.	Benzoylderivat des Thiomethyläthers	F. P. 216°
4.	1-Amino-2-Thioäthyläther	F. P. 155°
5.	Benzoylderivat des Thioäthyläthers	F. P. 189°
6.	1-Amino-2-Thiobenzyläther	F. P. 143°
7.	1-Amino-2-Thiotolyläther	F. P. 134°
8.	1-Amino-2-Thiophenyläther	F. P. 137°
9.	1-Amino-2-Dinitrothiophenyläther	F. P. 257°
10.	Anthrachinonphenylthiazol	F. P. 259°
11.	1-Amino-2-Thiokohlensäureester	F. P. 162°
12.	1-2-Anthrachinonoxythiazol	F. P. 255°
13.	1-Amino-2-Thioglykolsäureester	F. P. 116°
14.	Anthrachinonketohydrothiazin	F. P. 272°
15.	Anthrachinonthiazolmerkaptan	F. P. 262°
16.	Methyläther des Thiazolmerkaptans	F. P. 246°
17.	1-Amino-2-Rhodananthrachinon	Zersetzung bei ca. 290°
18.	Dithioglykoläther	F. P. 291°

19.	2-Dithioäthylenäther	F. P. 306°
20.	Kondensationsprodukt mit Aceton	F. P. 161°
21.	1-Amino-2-Disulfid	F. P. 253°
22.	1-Amino-2-Monosulfid	F. P. über 350°
23.	1-Amino-2-Trisulfid	F. P. 262°
24.	1-2-Diazosulfid	Zersetzung bei ca. 270°
25.	1-Rhodan-2-Thiomethyläther	F. P. 254°
26.	1-Disulfid-2-Thiomethyläther	F. P. 305°
27.	1-2-Dithiomethyläther	F. P. 188°
28.	1-Thioäthyl-2-Thiomethyläther	F. P. 179°
29.	1-Thiobenzyl-2-Thiomethyläther	F. P. 205°
30.	1-9-Thiazol-2-Thiomethyläther	F. P. 227°

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial: 1-Amino-2-Bromanthrachinon.



Das von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld mir gütigst überlassene Material war so rein, daß es ohne weiteres zu allen meinen Versuchen Verwendung finden konnte. Um es zu analysieren, wurde es zweimal aus Eisessig umkristallisiert und so in langen, zinnoberroten Nadeln vom Schmelzpunkt 181° erhalten. Wie in Eisessig ist das Aminobromanthrachinon auch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol leicht löslich, schwer dagegen in Aceton.

Analyse:

($C_{14}H_8O_2NBr = 301{,}99$)

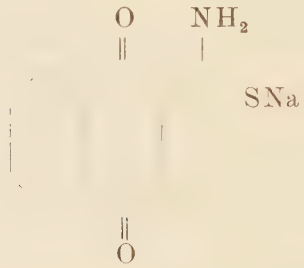
Berechnet: N: 4,64%. Br: 26,46%.

1. Angew. Subst.: 0,2454 g — Gefunden: N: 10,5 ccm (t = 21°, b = 737 mm) N: 4,70%.

2. Angew. Subst.: 0,1287 g — Gefunden: AgBr: 0,0808 g Br: 26,72%.

3. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1522 g	AgBr: 0,0944 g
	Br: 26,40%.

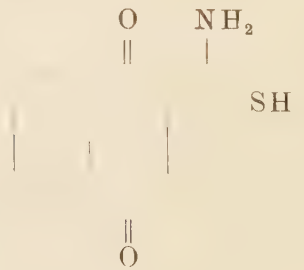
1-Amino-2-Natriummerkaptid.



4,4 g Aminobromanthrachinon, 4 g kristallisiertes Natriumsulfid und 75 ccm 95%iger Alkohol werden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Flüssigkeit schlägt rasch von gelbrot in violett und schließlich in tiefblau um. Nach etwa 15 Minuten ist die Umsetzung quantitativ beendet. Es wird heiß filtriert, und die so gewonnene Merkaptidlösung sofort zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen verwendet.

Arbeitet man mit wässerig-alkoholischer Lösung, so sind zur völligen Umwandlung etwa 4—5 Stunden erforderlich.

Merkaptan.



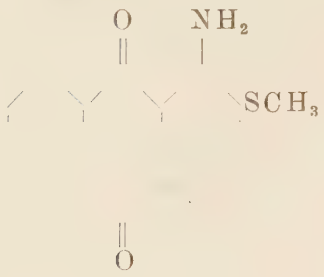
Säuert man die Merkaptidlösung mit verdünnten Säuren an, so fällt das freie Merkaptan als roter, flokkiger Niederschlag aus. Die Oxydation zum Disulfid beginnt sofort und läßt sich auch durch Arbeiten unter Luftabschluß in mit Leuchtgas gefüllten Gefäßen nicht aufhalten.

Analysenreines Merkaptan konnte ich nicht gewinnen. In Pyridin ist das Merkaptan mit violetter Farbe löslich. Vom entsprechenden Disulfid unterscheidet es sich durch seine größere Löslichkeit in Xylol.

Färbeversuch.

Zur Bereitung des Färbebades fällt man aus der alkoholischen Merkaptidlösung, welche man zweckmäßig mit der Hälfte ihres Volumens Wasser versetzt hat, durch Ansäuern mit Eisessig das Merkaptan aus, saugt es rasch auf der Nutsche ab und wäscht es kurz mit Wasser. Den roten Filterrückstand verbringt man in eine geräumige Porzellanschale, die man zu $^3/_4$ mit Wasser anfüllt. Hierauf säuert man mit Eisessig an. In dieses Bad legt man dann einen zuvor mit Wasser gut ausgekochten Wolllappen ein und kocht eine Stunde, wobei man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser durch Nachgießen ersetzt. Nach Ablauf dieser Zeit entnimmt man den dunkelrot gefärbten Lappen dem Bade, wäscht ihn mit Wasser gut aus und verbringt ihn in eine verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung, in welcher er in kurzer Zeit eine einheitliche, intensive ziegelrote Farbe angenommen hat, die nunmehr auch durch Waschen mit einer lauwarmen verdünnten Seifenlösung nicht mehr entfernt werden kann.

Methyläther.



Die alkoholische Lösung von 2 g 1-Amino-2-Natriummerkaptid wird mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und darauf gelinde erwärmt. Dabei scheidet sich der Methyläther sofort in dunkelroten Nadeln ab. Der in der Mutterlauge verbliebene Rest kann durch Wasserzusatz gefällt und gewonnen werden. Die Kristalle werden abfiltriert, mit etwas Alkohol und dann mit viel Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. Durch zweimalige Kristallisation aus Eisessig oder Aceton wird der Äther analysenrein in Form bräunlich-roter, grünschimmernder Nadeln erhalten, die bei 180° schmelzen.

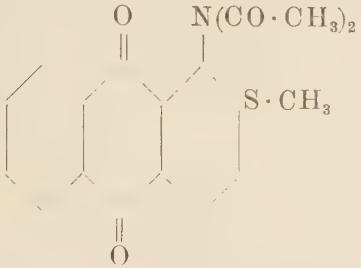
Analyse:

($C_{15}H_{11}O_2NS = 269{,}17$)

Berechnet: S: 11,91 %.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1078 g	$BaSO_4$: 0,0947 g
	S: 12,07 %.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1109 g	$BaSO_4$: 0,0976 g
	S: 12,09 %.

Acetylprodukt des Methyläthers.



1 g 1-Amino-2-Thiomethylanthrachinon wird mit 15 ccm Essigsäureanhydrid drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dabei geht die Farbe der Flüssigkeit von gelbrot in gelbbraun über. Beim Erkalten scheidet sich das Diacetylprodukt kristallinisch ab. Der geringe in Lösung verbliebene Rest kann durch Alkohol ausgefällt werden. Es wird auf der Nutsche abgesogen, und der auf dem Filter verbliebene Stoff mit Äther bis zur Entfernung des Geruches nach Essigsäureanhydrid gewaschen. Die Substanz bildet, einmal aus Eisessig umkristallisiert, hellbraune Tafeln vom Schmelzpunkt 220°.

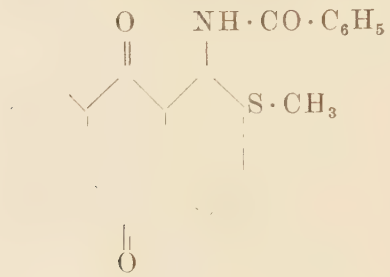
Analyse:

($C_{19}H_{15}O_4NS = 353{,}2$)

Berechnet: S: 9,08%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1006 g	$BaSO_4$: 0,0662 g
	S: 9,04%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1030 g	$BaSO_4$: 0,0676 g
	S: 9,02%.

1-Benzoylamido-2-Thiomethyläther.



Zur Darstellung dieses Produktes löst man 1 g des Thioäthers in möglichst wenig (etwa 5 ccm) Benzoylchlorid unter Erwärmen auf und erhitzt etwa 5 Minuten auf freier Flamme bis zum fast beginnenden Sieden. Keinesfalls darf die Lösung ins Sieden geraten, weil sonst Thiazolbildung unter Alkoholabspaltung eintritt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Flüssigkeit eine rein braune Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten fällt man das Benzoylamin durch Zusatz von 15 ccm Alkohol aus. Das Produkt scheidet sich fast quantitativ in gelben Nadeln ab, die mit Alkohol und Äther bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoësäureester gewaschen werden. Durch Kristallisation aus Eisessig gereinigt, zeigen sie den Schmelzpunkt 216°.

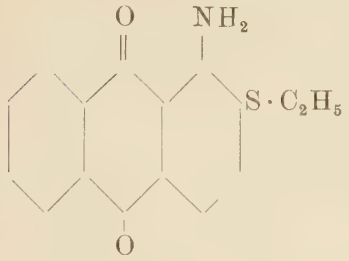
Analyse:

($C_{22}H_{15}O_3NS = 373{,}2$)

Berechnet: S: 8,59%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1025 g	$BaSO_4$: 0,0640 g
	S: 8,58%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1030 g	$BaSO_4$: 0,0645 g
	S: 8,60%.

Äthyläther.



Versetzt man die Lösung des 1-Amino-2-Natriummerkaptides in der Wärme mit der berechneten Menge Jodäthyl, so fällt der Äthyläther sogleich mit fast quantitativer Ausbeute in roten Nädelchen aus. Aus Eisessig umkristallisiert, erhält man ihn in kleinen dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 155°. In Aceton, Eisessig und Chloroform löst er sich ziemlich leicht.

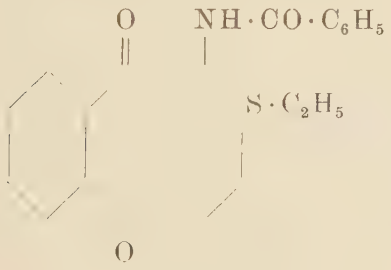
Analyse:

($C_{16}H_{13}O_2NS = 283{,}18$)

Berechnet: S: 11,32%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1068 g	$BaSO_4$: 0,0882 g
	S: 11,35%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1075 g	$BaSO_4$: 0,0870 g
	S: 11,12%.

Benzoylamin des Äthyläthers.



Die Lösung von 1 g Äthyläther in einigen Kubikzentimetern Benzoylchlorid erhitzt man 5 Minuten auf 150°. Man muß vermeiden, die Temperatur höher steigen zu lassen, weil sonst sofort Thiazolbildung stattfindet, was beim Äthyläther viel leichter als beim Methyläther eintritt. Ist die Farbe der Lösung braun geworden, so läßt man erkalten. Beim Zufügen von Alkohol fällt das Benzoylamin ziemlich quantitativ in kristallinischer Beschaffenheit aus. Man wäscht mit Alkohol und Äther nach und kristallisiert aus Eisessig um. Das Produkt wird so in kleinen, rötlichbraunen Tafeln erhalten, die bei 189° schmelzen.

Sollte bei der Benzoylierung die Temperatur zu hoch gestiegen sein, was sich an einem grünstichigen Tone der Lösung zeigt, so läßt man zweckmäßig erkalten und fügt ganz wenig Alkohol zu. Das gebildete Phenylthiazol, das viel schwerer löslich ist als das Benzoylamin, wird hierdurch ausgefällt. Man filtriert ab und gewinnt aus dem Filtrate durch stärkeren Zusatz von Alkohol das Benzoylamin wie oben beschrieben.

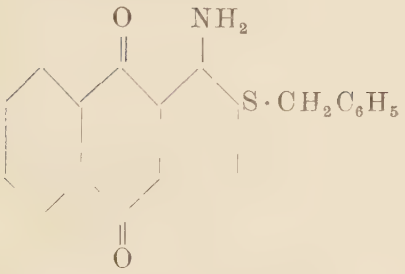
Analyse:

($C_{23}H_{17}O_3NS = 387{,}22$)

Berechnet: S: 8,28%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1068 g	$BaSO_4$: 0,0640 g
	S: 8,23%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1058 g	$BaSO_4$: 0,0652 g
	S: 8,47%.

Benzyläther.



Man gibt zu der siedenden alkalischen Lösung des Merkaptans so lange tropfenweise Benzylchlorid, bis sich der Äther quantitativ abgeschieden hat. Man filtriert ihn ab, wäscht mit wenig Äther und dann mit Wasser. Der Benzyläther ist in heißem Eisessig ziemlich leicht löslich und wird hieraus beim Erkalten in ziegelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 143° erhalten.

Ein Versuch, den Benzyläther in der Aminogruppe zu benzoylieren, mißlang. Der Äther wird durch Benzoylchlorid entweder garnicht angegriffen, oder der Benzylrest wird als Benzylalkohol unter Bildung von Phenylthiazol eliminiert. Der Beweis hierfür ist bei der Darstellung des Phenylthiazols angegeben.

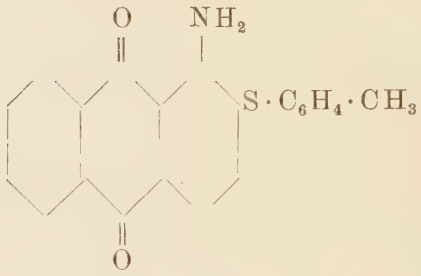
Analyse:

($C_{21}H_{15}O_2NS = 345{,}2$)

Berechnet: S: 9,29%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1076 g	$BaSO_4$: 0,0722 g
	S: 9,22%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1070 g	$BaSO_4$: 0,0713 g
	S: 9,15%.

p-Tolyläther.



Man gewinnt den Tolyläther, indem man 1 g Aminobromanthrachinon, 0,36 g p-Thiokresol, 0,21 g Ätzkali und 40 ccm Alkohol 5 Stunden am Rückflußkühler kocht. Die Farbe der Lösung bleibt unverändert. Den Eintritt der Reaktion erkennt man an der Abscheidung von Bromkalium. Beim Erkalten kristallisiert der Tolyläther in roten Nadeln in einer Ausbeute von etwa 90% aus. Das Rohprodukt ist vollkommen halogenfrei. Der Äther ist leicht löslich in Chloroform, Toluol und Eisessig. Man kristallisiert aus letzterem um und erhält ihn so in gut ausgebildeten, zinnoberroten Nadeln. F. P. 134°.

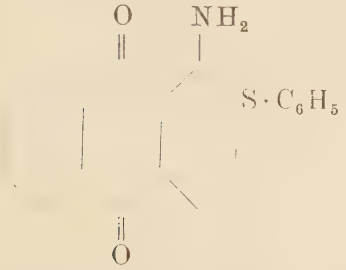
Analyse:

($C_{21}H_{15}O_2NS = 345{,}2$)

Berechnet: S: 9,29%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1000 g	$BaSO_4$: 0,0684 g
	S: 9,40%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1014 g	$BaSO_4$: 0,0684 g
	S: 9,27%.

Phenyläther.



Der Thiophenyläther wird analog dem Tolyläther gewonnen. 2 g Aminobromanthrachinon, 0,8 g Thiophenol, 0,5 g Kaliumhydrat und 50 ccm Alkohol werden 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs gelbrote Lösung wird allmählich braunrot. Wenn eine Vertiefung der Farbe nicht mehr zu beobachten ist, läßt man erkalten. Hierbei kristallisiert der Thiophenyläther in glänzenden, dunkelroten Täfelchen aus. Durch Kristallisation aus Eisessig oder viel Alkohol wird er in reinem Zustande gewonnen. F. P. 137°.

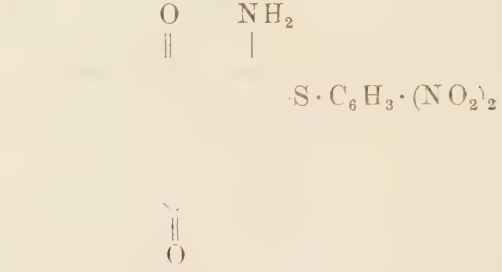
Analyse:

($C_{20}H_{13}O_2NS = 331{,}18$)

Berechnet: S: 9,68%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0926 g	$BaSO_4$: 0,0671 g
	S: 9,95%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0976 g	$BaSO_4$: 0,0712 g
	S: 10,02%.

Dinitrophenyläther.



Man stellt eine Auflösung von 1,5 g Dinitrochlorbenzol in 5 ccm Alkohol her und läßt diese in der Siedehitze zu der alkoholischen Lösung von zwei Gramm Natriummerkaptid zutropfen, bis bei weiterem Zusatz eine Fällung nicht mehr zu beobachten ist. Die quantitativ abgeschiedene, braunrote, amorphe Masse wird zweimal aus Pyridin unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Auch Anilin oder Nitrobenzol können hierzu verwendet werden. Der reine Stoff bildet kleine, orangefarbene Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 257° liegt. Die Substanz färbt sich indessen schon bei 245° schwarz.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht der Äther mit roter, mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat mit violetter Farbe in Lösung.

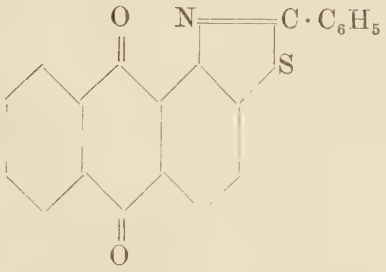
Analyse:

($C_{20}H_{11}O_6N_3S = 421{,}19$)

Berechnet: S: 7,61%.

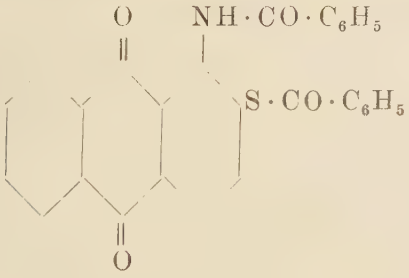
1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1109 g	$BaSO_4$: 0,0617 g
	S: 7,64%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1118 g	$BaSO_4$: 0,0608 g
	S: 7,47%.

Phenylthiazol.



Die Lösung von 2 g 1-Amino-2-Natriummerkaptid wird mit 50 ccm 10%igem alkoholischem Kali zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise solange Benzoylchlorid zugesetzt, bis auch nach dem Umschütteln der Geruch nach Benzoylchlorid nicht mehr verschwindet. Man erwärmt noch einige Zeit, filtriert den ausgeschiedenen rotbraunen Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit heißem Wasser, Alkohol und Äther aus. Wird die Substanz im Dampfschrank getrocknet, so färbt sie sich grün. Das gebildete Phenylthiazol ist verhältnismäßig leicht löslich in Anilin, Nitrobenzol, Pyridin und Epichlorhydrin. Man kristallisiert es am besten aus Pyridin um und erhält so prächtige, grasgrüne prismatische Nadeln, die den Schmelzpunkt 259° zeigen.

Das vermutlich primär gebildete Dibenzoylprodukt



konnte in keinem Falle isoliert werden. Bei einem Versuche wurde die Reaktion ohne Erhitzen herbeigeführt und das Reaktionsprodukt bei Zimmertemperatur getrocknet. Es bildete dann gelbbraune Nadeln, die sich aber durch Schmelzpunkt und Analyse als identisch mit dem Phenylthiazol erwiesen.

Aus den 1-Amino-2-Thioalkylanthrachinonen oder deren Benzoylamidoverbindungen läßt sich das Phenylthiazol in folgender Weise gewinnen.

Man löst ein Gramm des betreffenden Thioäthers in 5 ccm Benzoylchlorid und erhitzt zum Sieden. Bei etwa 200° tritt die Reaktion unter lebhaftem Aufsieden ein, und die Lösung färbt sich grünlich. Man kocht noch etwa 5 Minuten und läßt dann erkalten. Das Phenylthiazol scheidet sich dabei zum größten Teil in grünen Nadeln ab und wird durch Zusatz von Alkohol quantitativ ausgefällt. Man filtriert, wäscht mit Alkohol und kristallisiert aus Pyridin um.

So wurde das Anthrachinonphenylthiazol aus dem Methyl-, Äthyl- und Benzyläther dargestellt.

Analyse:

($C_{31}H_{11}O_2NS = 341{,}17$)

Berechnet: S: 9,40%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1092 g	$BaSO_4$: 0,0756 g
	S: 9,51%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1059 g	$BaSO_4$: 0,0728 g
	S: 9,44%.
3. Braune Modifikation:	
Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1042 g	$BaSO_4$: 0,0709 g
	S: 9,35%.

4. Aus dem Methyläther gewonnen:

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1035 g	$BaSO_4$: 0,0708 g
	S: 9,40%.

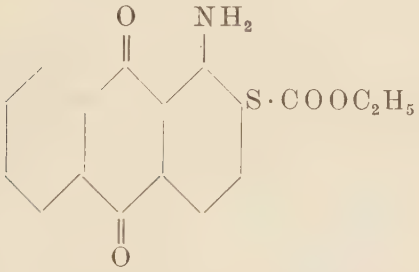
5. Aus dem Äthyläther:

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1263 g	$BaSO_4$: 0,0877 g
	S: 9,54%.

6. Aus dem Benzyläther:

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1138 g	$BaSO_4$: 0,0788 g
	S: 9,51%.

Thiokohlensäureester.



Der Ester entsteht durch Einwirkung der berechneten Menge Chlorkohlensäureester auf die kalte, alkoholische Lösung des 2-Merkaptids. Er fällt sofort fast quantitativ in kristallinischem Zustande aus. Man kristallisiert ihn zweckmäßig aus Aceton um, in dem er ziemlich leicht löslich ist, und erhält ihn so in braunen Nadeln. F. P. 162°.

Analyse:

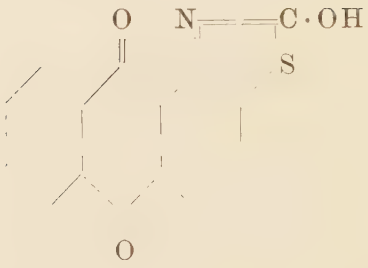
($C_{17}H_{13}O_4NS = 327{,}18$)

Berechnet: S: 9,80%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1191 g	$BaSO_4$: 0,0842 g
	S: 9,71%.

2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1144 g	$BaSO_4$: 0,0830 g
	S: 9,97%.

Oxythiazol.



Dieses Kondensationsprodukt kann man aus dem eben beschriebenen Thiokohlensäureester durch Kochen mit Säuren oder Alkalien gewinnen.

Am einfachsten verläuft die Darstellung auf folgende Weise: Man löst 1 g Ester in 8—10 ccm Eisessig und kocht 5 Minuten. Beim Erkalten kristallisiert das Thiazolprodukt in kleinen Nadeln aus. Ausbeute ca. 80%. Man reinigt durch mehrmalige Kristallisation aus viel Eisessig oder wenig Pyridin. Die Substanz bildet hellbraune, prismatische Nädelchen vom Schmelzpunkt 255°.

Bei der Verseifung des Esters mit Alkalien verfährt man folgendermaßen: Die Lösung des Esters in Aceton versetzt man in der Wärme mit wenig alkoholischem Kali, kocht einmal auf und verdünnt mit viel Wasser. Aus der roten Lösung wird das Oxythiazol durch verdünnte Säuren in fast quantitativer Ausbeute gefällt.

Analyse:

($C_{15}H_7O_3NS = 281{,}14$)

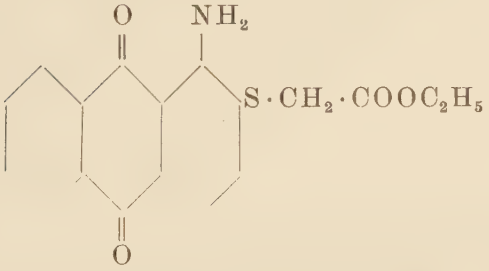
Berechnet: S: 11,43%.

1. Angew. Subst.: 0,1036 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,0880 g, S: 11,67%.

2. Angew. Subst.: 0,1053 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,0859 g, S: 11,21%.

3. Durch Verseifen mit Kali erhalten: Angew. Subst.: 0,1048 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,0890 g, S: 11,67%.

Thioglykolsäureester.



Zu einer heißen Lösung des 1-Amino-2-Natriummerkaptides fügt man die berechnete Menge Chloressigester zu. Aus dem Reaktionsgemisch scheiden sich fast momentan rote Nadeln des Thioglykolsäureesters ab, die man durch Kristallisation aus Chloroform oder Aceton in wohlausgebildeter Form rein erhält. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 116°. Durch Kochen mit Eisessig, wie durch Behandeln mit Alkalien und Ansäuern tritt, wie die Analyse zeigte, unter Wasserabspaltung Thiazinbildung ein.

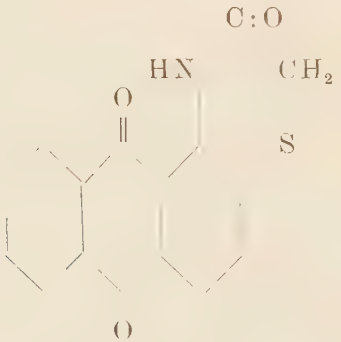
Analyse:

($C_{18}H_{15}O_4NS = 341{,}2$)

Berechnet: S: 9,40%.

1. Angew. Subst.: 0,1038 g	Gefunden: $BaSO_4$: 0,0724 g S: 9,58%.
2. Angew. Subst.: 0,1055 g	Gefunden: $BaSO_4$: 0,0731 g S: 9,51%.

Thiazinverbindung aus der Thioglykolsäure.



Man löst 2 g Monochloressigsäure in wenig Alkohol und fügt alkoholisches Kali bis zur alkalischen Reaktion zu. Diese Flüssigkeit vereinigt man mit der Lösung von 2 g Natriummerkaptid und kocht dann eine halbe Stunde am Rückflußkühler. Die Farbe der Lösung geht hierbei von blau über violett in dunkelrot über. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Salzsäure an. Der entstehende gelbbraune Niederschlag ist nach dem Abfiltrieren und Trocknen nicht mehr völlig in heißen, wässerigen Alkalien löslich, also schon teilweise in das Anhydrid der Thioglykolsäure übergegangen.

Um die begonnene Umwandlung zu vervollständigen, löst man die gewonnene Substanz in Eisessig auf und erhitzt 15—20 Minuten zum Sieden. Beim Erkalten kristallisiert das Thiazinprodukt in kleinen Blättchen aus. Ausbeute 80% der Theorie. Aus Pyridin, Epichlorhydrin oder Nitrobenzol erhält man goldglänzende, braune Täfelchen, die bei 272° schmelzen.

Die beim Behandeln des Thioglykolsäureesters mit alkoholischem Kali entstehende Lösung verhält sich wie die direkt aus Merkaptid und Chloressigsäure gewonnene. Auch durch Kochen des Thioglykolsäureesters mit Eisessig kann man das Thiazin erhalten.

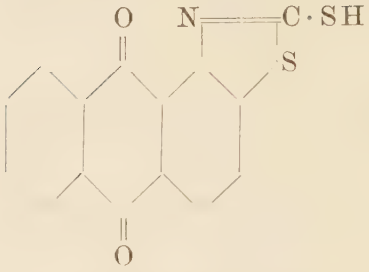
Analyse:

($C_{16}H_9O_3NS$ = 295,15)

Berechnet: S: 10,87%.

1. Angew. Subst.: 0,0962 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,0752 g, S: 10,74%.
2. Angew. Subst.: 0,0958 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,0744 g, S: 10,67%.
3. Angew. Subst.: 0,1026 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,0826 g, S: 11,06%.
4. Aus Thioglykolsäureester mit Eisessig erhalten:
   Angew. Subst.: 0,1064 g — Gefundeu: $BaSO_4$: 0,0843 g, S: 10,88%.
5. Aus Thioglykolsäureester mit Kali erhalten:
   Angew. Subst.: 0,1046 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,0836 g, S: 10,98%.

Thiazolmerkaptan.



2 g 1-Amino-2-Natriummerkaptid werden, in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 0,6 g Schwefelkohlenstoff in ein Bombenrohr eingeschlossen und 2 Stunden lang auf 110° erhitzt. In der Bombe herrscht starker Druck. Der Inhalt der Bombe besteht alsdann aus einer gelblichroten Flüssigkeit, aus der sich das Reaktionsprodukt zum Teil in Form brauner Nadeln abgeschieden hat. Diese werden abfiltriert. Durch Ansäuern des Filtrates kann man den Rest des entstandenen Thiazolmerkaptans gewinnen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pyridin ist das Produkt rein und besteht aus gelbbraunen, prismatischen Nadeln, die bei 262° schmelzen. Sie sind auch in Xylol und viel Eisessig und in Alkalien löslich.

Bei dem Versuche, durch Oxydation mit Ferricyankaliumlösung ein Disulfid darzustellen, wurde das Thiazolmerkaptan, wie die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, unverändert zurückerhalten.

Analyse:

($C_{15}H_7O_2NS_2 = 297{,}21$)

Berechnet: S: 21,58%.

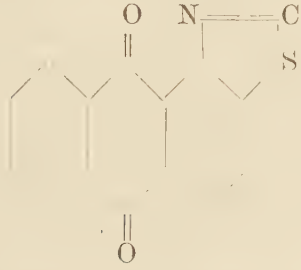
1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1029 g	$BaSO_4$: 0,1623 g
	S: 21,67%.

2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0932 g	$BaSO_4$: 0,1474 g
	S: 21,73%.
3. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0970 g	$BaSO_4$: 0,1524 g
	S: 21,58%.

Molekulargewichtsbestimmung:
0,1778 g Subst. gaben in 9,32 g Naphthalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,42°.

Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. 297	Mol.-Gew. 313.

Methyläther des Thiazolmerkaptans.



1 g Anthrachinonthiazolmerkaptan wird mit wenig alkoholischem Kali erwärmt und mit heißem Alkohol versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Gibt man zu der filtrierten, roten Lösung einen kleinen Überschuß von Jodmethyl, so scheidet sich der Methyläther sofort in Kristallen ab. Aus Eisessig, Pyridin oder Xylol umkristallisiert, erhält man ihn in Form brauner, in Büscheln gruppierter Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 246° liegt.

Analyse:
($C_{16}H_9O_2NS_2 = 311{,}22$)
Berechnet: S: 20,61%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0941 g	$BaSO_4$: 0,1420 g
	S: 20,73%.

2. Angew. Subst.: 0,0941 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,1412 g, S: 20,61 %.

1-Amino-2-Rhodananthrachinon.

Zu einer warmen Lösung von 2 g Merkaptid fügt man eine Auflösung von 1,2 g Jodcyan in etwas Alkohol und läßt erkalten. Das Rohprodukt, das sich quantitativ als rötlichbraune, amorphe Masse abscheidet, wird zur Reinigung zweimal aus Pyridin oder Nitrobenzol umkristallisiert und bildet dann orangerote Täfelchen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 310°, doch tritt schon bei 290° Zersetzung ein, was an violett-blauer Färbung zu erkennen ist. Durch alkoholisches Kali wird das Rhodanid zum 2-Merkaptid verseift.

Analyse:

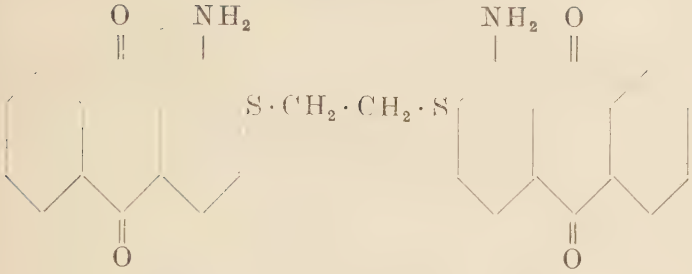
($C_{15}H_8O_2N_2S = 280{,}15$)

Berechnet: S: 11,45 %.

1. Angew. Subst.: 0,1028 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,0869 g, S: 11,61 %.

2. Angew. Subst.: 0,1027 g — Gefunden: $BaSO_4$: 0,0861 g, S: 11,52 %.

Dithioglykoläther.



Versetzt man die Lösung des 1-Amino-2-Natriummerkaptids in der Hitze mit der berechneten Menge Äthylenbromid, die man vorteilhaft mit etwas Alkohol verdünnt, so fällt der Dithioglykoläther sofort in quantitativer Ausbeute als amorphe, rotbraune Masse aus, die sich als halogenfrei erweist. Mehrere Versuche, den Äther in kristallisierter Form zu gewinnen, schlugen fehl. Das durch öfteres Aufnehmen mit Pyridin gereinigte Produkt wurde der Analyse unterworfen und schmolz bei 291°.

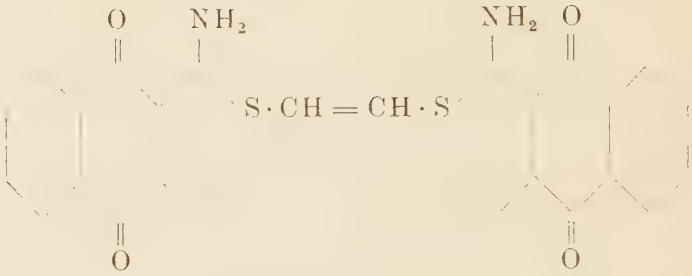
Analyse:

$(C_{30}H_{20}O_4N_2S_2 = 536{,}32)$

Berechnet: S: 11,96%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1036 g	$BaSO_4$: 0,0920 g
	S: 12,20%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1022 g	$BaSO_4$: 0,0907 g
	S: 12,19%.

Acetylenäther.



Mit s-Dichloräthylen reagiert das β-Natriummerkaptid nur äußerst langsam. Selbst nach 5stündigem Kochen der alkoholischen Merkaptidlösung mit einem kleinen Überschuß an Dichloräthylen war nur wenig Acetylenäther gebildet worden. Erhitzt man dagegen die Lösung der beiden Stoffe im geschlossenem Rohr 1—2 Stunden auf 110—120°, so tritt die Umsetzung quantitativ ein. Der entstandene Äther ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich. Durch Kristallisation aus viel Pyridin oder Anilin wird er in feinen, braunroten Nädelchen gewonnen. F. P. 306°.

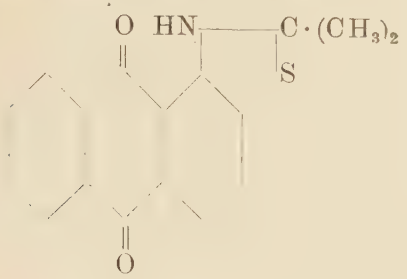
Analyse:

($C_{30}H_{18}O_4N_2S_2 = 534{,}3$)

Berechnet: S: 12,00%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1037 g	$BaSO_4$: 0,0916 g
	S: 12,13%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1002 g	$BaSO_4$: 0,0896 g
	S: 12,28%.

Kondensationsprodukt mit Aceton.



In ein Gemisch von 10 g Aceton und der Lösung von 2 g Merkaptid in absolutem Alkohol leitet man 2—3 Stunden lang einen starken Strom gut getrockneten Salzsäuregases ein. Hierbei fällt zunächst das Merkaptan aus, das aber, in gleichem Maße wie die Sättigung mit Chlorwasserstoff fortschreitet, nach und nach mit dunkelroter Farbe in Lösung geht. Die Temperatur steigt dabei von selbst auf ca. 60°. Nach etwa dreistündigem Einleiten sind ca. 70% des Merkaptans in Reaktion getreten. Vom Ungelösten filtriert man alsdann ab. Durch Suspendieren des auf dem Filter verbliebenen Merkaptans in Aceton und Einleiten von Salzsäuregas kann man einen weiteren Teil zur Reaktion bringen. Im ganzen wurden so etwa 85% des Merkaptans umgewandelt. Engt man die Filtrate auf dem Wasserbade bis auf $^1/_3$ ihres Volumens ein und läßt langsam erkalten, so scheidet sich das Kondensationsprodukt fast rein in glänzenden, schwarzroten Nadeln ab. Diese sind leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Alkohol. Nach Kristallisation aus letzterem schmelzen sie bei 161°.

In einem Falle wurde ein in schwarzroten Tafeln kristallisierendes Produkt gewonnen, das sich aber, wie Analyse und Schmelzpunkt bewiesen, als vollkommen identisch mit dem in Form von Nadeln kristallisierenden ergab.

Mehrere Versuche, ein Acetyl- oder Benzoylderivat darzustellen, mißlangen; stets wurde das Ausgangsmaterial zurück erhalten.

Gibt man zu der alkoholischen, nicht zu konzentrierten Lösung des Produktes etwas alkoholisches Kali und setzt dann einige Tropfen Jodmethyl zu, so schlägt die Farbe der Flüssigkeit von dunkelrot in gelbrot um. Ein reines Reaktionsprodukt konnte indessen hieraus nicht isoliert werden.

Analyse:

($C_{17}H_{13}O_2NS = 295{,}18$)

Berechnet: S: 10,86 %.

a) Nadelform:

1. Angew. Subst.: 0,0962 g	Gefunden: $BaSO_4$: 0,0780 g S: 11,14 %.
2. Angew. Subst.: 0,0975 g	Gefunden: $BaSO_4$: 0,0790 g S: 11,13 %.

b) Blättchenform:

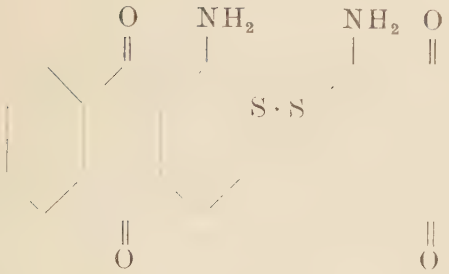
3. Angew. Subst.: 0,1008 g	Gefunden: $BaSO_4$: 0,0792 g S: 10,79 %.
4. Angew. Subst.: 0,1002 g	Gefunden: $BaSO_4$: 0,0784 g S: 10,75 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,1887 g Subst. gaben in 8,9 g Naphtalin eine Schmelzpunkterniedrigung von 0,51°.

Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. 295.	Mol.-Gew. 287.

2-Disulfid.



Aus der alkoholischen Lösung des 2-Merkaptids wird das Disulfid dadurch gewonnen, daß man durch die etwa 75° warme Flüssigkeit 5—6 Stunden lang einen starken Luftstrom durchsaugt.

In weit besserer, fast quantitativer Ausbeute und in weit kürzerer Zeit läßt sich das Disulfid erhalten, wenn man die heiße Merkaptidlösung so lange mit einer 10%igen Auflösung von Ferricyankalium versetzt, bis eine weitere Fällung nicht mehr eintritt. Der dunkelrote Niederschlag ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich und konnte nur aus Pyridin in braunroten, rhombischen Blättchen erhalten werden. F. P. 253°.

In heißen alkoholischen Alkalien und Schwefelalkalien geht das Disulfid mit blauer Farbe in Lösung.

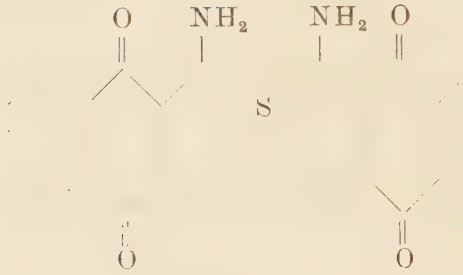
Analyse:

($C_{28}H_{16}O_4N_2S_2 = 508{,}29$)

Berechnet: S: 12,62%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1027 g	$BaSO_4$: 0,0984 g
	S: 13,16%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1043 g	$BaSO_4$: 0,1006 g
	S: 13,25%.

Monosulfid.



Eine eigenartige Veränderung erleidet das Disulfid, wenn man es mehrere Stunden im Luftbade auf 150 bis 200° erhitzt. Unter Schwefelabscheidung geht es hierbei in einen Dianthrachinonylthioäther über. Das gewonnene Produkt ist durch alkoholisches Kali nicht mehr zum Merkaptid aufzuspalten. Die braunrote, amorphe Masse nimmt man mehrmals mit heißem Nitrobenzol auf, aus dem sie sich beim Erkalten wieder zu etwa 50% abscheidet. Wie die Analyse ergab, ist das bei 340° schmelzende Monosulfid noch nicht ganz rein, da es mehr Schwefel enthält, als die Theorie erfordert.

Die Darstellung des reinen Äthers gelingt aber leicht, wenn man auf das Merkaptid die berechnete Menge Aminobromanthrachinon 2—3 Stunden im geschlossenen Rohre bei 110° einwirken läßt. Um einen quantitativen Verlauf der Reaktion zu erreichen, darf die Merkaptidlösung kein überschüssiges Schwefelalkali enthalten. Der abgeschiedene Äther ist, außer in Nitrobenzol, in viel Anilin oder Pyridin löslich. Rein stellt er eine braunrote, nicht kristallinische Masse dar, deren Schmelzpunkt oberhalb 350° liegt.

Analyse:

($C_{28}H_{16}O_4N_2S = 476{,}22$)

Berechnet: S: 6,73%.

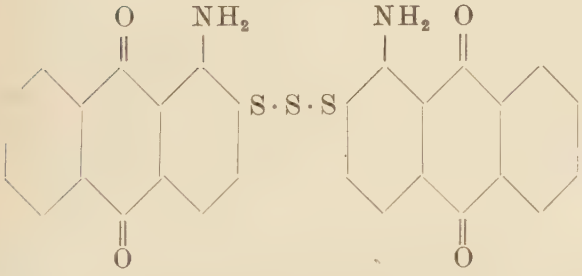
a) Aus Disulfid gewonnen:

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1064 g	$BaSO_4$: 0,0562 g
	S: 7,26%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1018 g	$BaSO_4$: 0,0521 g
	S: 7,03%.

b) Aus Merkaptid.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1061 g	$BaSO_4$: 0,0528 g
	S: 6,84%.

Trisulfid.



Zu der alkoholischen Lösung von 2 g 1-Amino-2-Natriummerkaptid gibt man 1,5 g Schwefelnatrium und erhitzt zum Sieden. Hierauf läßt man tropfenweise Tetrabromäthan zufließen, bis keine weitere Abscheidung mehr erfolgt. Der quantitativ ausgeschiedene Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert und auf dem Filter mit Alkohol und Wasser gut ausgewaschen. Das Rohprodukt schmilzt bei 260° und ist fast rein. Durch einmalige Kristallisation aus Pyridin oder Nitro-

benzol erhält man das Trisulfid vollkommen rein in feinen roten Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 262° liegt.

In alkoholischen Alkalien und Schwefelalkalien löst sich das Trisulfid bei gelindem Erwärmen mit blauer Farbe. Die Lösung gibt mit Jodmethyl einen Äther, der in Kristallform, Farbe und Schmelzpunkt mit dem 1-Amino-2-Thiomethyläther übereinstimmt.

Von einer Molekulargewichtsbestimmung mußte abgesehen werden, weil sich infolge der Schwerlöslichkeit des Trisulfids kein geeignetes Lösungsmittel finden ließ.

Analyse:

($C_{28}H_{16}O_4N_2S_3 = 540{,}36$)

Berechnet: S: 17,81%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1002 g	$BaSO_4$: 0,1280 g
	S: 17,55%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1002 g	$BaSO_4$: 0,1298 g
	S: 17,80%.
3. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1090 g	$BaSO_4$: 0,1402 g
	S: 17,68%.

Versuch zur Darstellung des 1-Rhodan-2-Bromanthrachinons.

2 g 1-Amino-2-Bromanthrachinon wurden in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei Zimmertemperatur mit 5 ccm 10%iger Nitrosylschwefelsäure versetzt. Die Diazotierung war sofort beendet, was man daran erkannte, daß sich ein Tropfen der Lösung in Wasser klar löste. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Eis gegossen und mit Wasser auf $^1/_2$ Liter verdünnt. Das zuerst abgeschiedene Diazosulfat ging dabei mit goldgelber Farbe in Lösung. Die Flüssigkeit wurde hierauf filtriert und die berechnete Menge 10%iger Rhodankaliumlösung unter Umrühren tropfenweise zugegeben. Es bildete sich sofort ein aus feinen, rotbraunen Kristallnädelchen bestehender Niederschlag von Diazorhodanid, der aber beim Verkochen auf dem Wasserbade unter Stickstoffentwicklung zu einer amorphen, gelbbraunen Masse zerfiel. Trotz zahlreicher Versuche gelang es mir nicht, einen kristallinischen Stoff aus dieser zu isolieren. Ein mehrmals aus Epichlorhydrin gereinigtes Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 175° lag, wurde zur Analyse verwendet. Die Molekulargewichtsbestimmung ließ vermuten, daß hier offenbar ein Gemenge von 1-Rhodan-2-Brom- und 1-2-Dirhodananthrachinon vorlag.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstand eine violette Merkaptidlösung, die mit Jodalkylen braune, leicht lösliche, bromhaltige Äther lieferte; diese waren aber nicht in kristallinischem Zustande zu erhalten.

Das im Bombenrohr bei 115° mit alkoholischer Schwefelnatriumlösung behandelte Produkt ergab eine ebenfalls violette Merkaptidlösung, mit der sich Jodalkyle zu bromfreien, aber nicht in reinem Zustand zu gewinnenden Äthern umsetzten.

Analyse:

1-Rhodan-2-Bromanthrachinon
($C_{15}H_6O_2NBrS = 344{,}05$)
Berechnet: S: 9,32%
Br: 23,23%.

1-2-Dirhodananthrachinon
($C_{16}H_6O_2N_2S_2 = 322{,}21$)

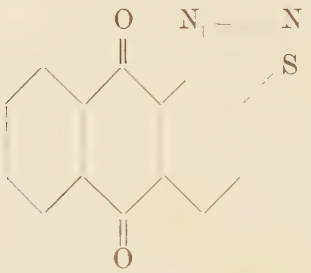
Berechnet: S: 19,91 %.

Angew. Subst.:	Gefunden:	
0,1095 g	$BaSO_4$: 0,1295 g	AgBr: 0,0257 g
	S: 16,25 %	Br: 9,99 %.

Molekulargewichtsbestimmung:
0,0931 g Subst. gaben in 4,32 g Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,45°.

Gefunden: Mol.-Gew.: 330.

Diazosulfid.



2 g 1-Amino-2-Disulfid werden in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Alsdann fügt man 5 ccm 10 %ige Nitrosylschwefelsäure zu und läßt etwa 10 Minuten stehen. Gießt man die Lösung auf Eis und verdünnt mit Wasser, so fällt das Diazosulfid in quantitativer Ausbeute in gelben Flocken aus. Man filtriert, wäscht gut mit Wasser aus und kristallisiert aus Anilin, Epichlorhydrin oder Pyridin um. Das Diazosulfid bildet braune, glänzende Tafeln, die sich bei 270° unter Aufschäumen zersetzen. Es ist unlöslich in Alkalien.

Beim Zusatz von Rhodankaliumlösung zu der stark sauren Diazolösung fällt ein rotbrauner Stoff aus, der sich beim Kochen zu dem Diazosulfid umsetzt.

Analyse:

($C_{14}H_6O_2N_2S = 266{,}14$)

Berechnet: N: 10,53 % S: 12,05 %.

1. Angew. Subst.: Gefunden:
   0,1505 g N: 14,7 ccm (b = 741 mm, t = 21 °)
   N: 10,79 %.

2. Angew. Subst.: Gefunden:
   0,1015 g $BaSO_4$: 0,0878 g
   S: 11,88 %.

3. Angew. Subst.: Gefunden:
   0,1035 g $BaSO_4$: 0,0896 g
   S: 11,91 %.

Das aus der Rhodanverbindung erhaltene Produkt ergab folgende Werte:

4. Angew. Subst.: Gefunden:
   0,0905 g $BaSO_4$: 0,0795 g
   S: 12,07 %.

5. Angew. Subst.: Gefunden:
   0,0931 g $BaSO_4$: 0,0827 g
   S: 12,20 %.

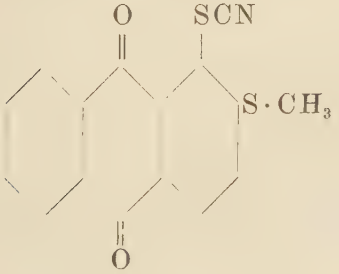
Molekulargewichtsbestimmung:

0,2386 g Subst. ergaben in 15 g Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,42 °.

Berechnet: Mol.-Gew. 266

Gefunden: Mol.-Gew. 261.

1-Rhodan-2-Thiomethyläther.



Man rührt 5 g 1-Amino-2-Thiomethylanthrachinon mit wenig konzentrierter Schwefelsäure zu einem Brei an und fügt noch 20 ccm dieser Säure bis zur Lösung zu. Dann gibt man etwas mehr als die berechnete Menge 10%iger Nitrosylschwefelsäure zu, bis die Diazotierung beendet ist. Ein Tropfen, in Wasser verbracht, muß alsdann klar in Lösung gehen. Gießt man auf Eis, so fällt ein Teil des gebildeten Diazosulfates in goldglänzenden Kristallen aus. Um diese zu lösen, verdünnt man auf 1 ½—2 Liter mit Wasser, filtriert die rotgelbe Lösung in eine geräumige Porzellanschale und setzt dem Filtrat 40 ccm 10%ige Rhodankaliumlösung unter Umrühren zu. Das Diazorhodanid fällt sogleich in braunroten Kristallnadeln aus, die sich sehr leicht unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Stickstoff vollkommen entwichen ist. Das Diazorhodanid ist nunmehr in gelbbraunes Kernrhodanid übergegangen. Hierauf filtriert man ab und wäscht mit viel warmem Wasser zur Entfernung der Schwefelsäure. Die Ausbeute an Rohmaterial ist fast quantitativ. Das in Eisessig schwer lösliche Rhodanid kristallisiert aus Pyridin oder Nitrobenzol in goldglänzenden, hellbraunen Nadeln, die bei 254° unter Zersetzung schmelzen.

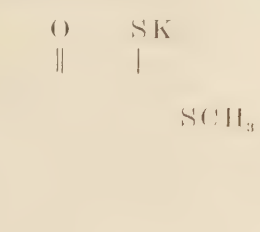
Analyse:

($C_{16}H_9O_2NS_2 = 311{,}22$)

Berechnet: S: 20,61%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1000 g	$BaSO_4$: 0,1480 g
	S: 20,33%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1000 g	$BaSO_4$: 0,1489 g
	S: 20,46%.

1-Kaliummerkaptid.

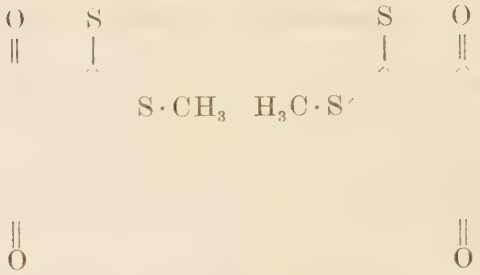


Zur Darstellung des 1-Kaliummerkaptids des 2-Thiomethylanthrachinons befeuchtet man 2 g 1-Rhodan-2-Thiomethyläther mit etwas Alkohol, fügt etwa 15 ccm 10%iges alkoholisches Kali zu und kocht einmal auf. Hierauf setzt man noch 20 ccm Alkohol zu und erhitzt etwa 20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden. Das Kaliummerkaptid ist in Alkohol fast unlöslich und befindet sich deshalb nach beendigter Umsetzung als schwarzer Niederschlag auf dem Boden des Gefäßes. Um es in Lösung zu bringen, verdünnt man mit 100 ccm siedenden Wassers, kocht noch 5 Minuten und filtriert dann von dem schwarzen Rückstand durch ein Faltenfilter ab. Die violette Lösung enthält etwa 70% des angewendeten Rhodanids als Merkaptid. Durch nochmalige Behandlung des Rückstandes mit alkoholischem Kali erhält man weitere 10% als Merkaptid, so daß die Gesamtausbeute 80% der Theorie beträgt.

Die violette Lösung muß sofort weiter verarbeitet werden, da bei längerem Stehen leicht Oxydation zum Disulfid eintritt.

Durch Ansäuern der Merkaptidlösung gewinnt man das Merkaptan als gelbbraune, flockige Masse. Da es äußerst leicht ins Disulfid übergeht, konnte es nicht in reinem Zustand dargestellt und analysiert werden.

1-Disulfid des 2-Thiomethyläthers.



Beim Zusatz wässriger Ferricyankaliumlösung zu der heißen Auflösung des Merkaptids fällt das Disulfid sogleich in gelben Flocken quantitativ aus. Diese werden filtriert, gut ausgewaschen, auf einem Tonteller abgepreßt und getrocknet. Aus sehr viel Pyridin oder Nitrobenzol kristallisiert das Disulfid in kleinen, gelbbraunen, rechteckigen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 305° liegt.

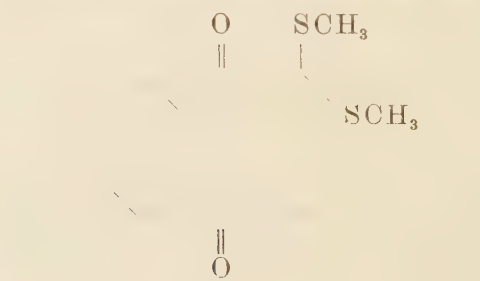
Analyse:

($C_{30}H_{18}O_4S_4 = 570{,}42$)

Berechnet: S: 22,49%.

Angew. Subst.:	Gefunden:
0, 0512 g	$BaSO_4$: 0,0842 g
	S: 22,59%.

Dimethyläther des Dithioalizarins.



Den Dimethyläther des Dithioalizarins gewinnt man aus der wässerig-alkoholischen Merkaptidlösung des Thiomethyläthers durch Aufkochen mit einem kleinen Überschuß an Jodmethyl. Er fällt hierbei, sofern die Lösung nur wenig Alkohol enthält, fast quantitativ als gelbliche, flockige Masse aus. War viel Alkohol zugegen und demnach ein großer Teil des Äthers in Lösung verblieben, so fällt man diesen durch Zusatz von siedendem Wasser aus. Der Äther ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig. In reinem Zustand bildet er braune, glänzende Tafeln. F. P. 188°.

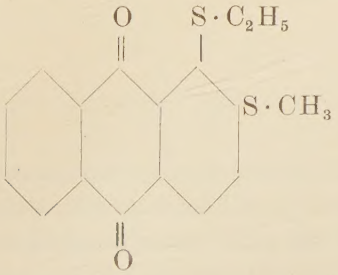
Analyse:

($C_{16}H_{12}O_2S_2 = 300{,}24$)

Berechnet: S: 21,36%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1005 g	$BaSO_4$: 0,1562 g
	S: 21,35%.
2. Angew. Subst:	Gefunden:
0,1005 g	$BaSO_4$: 0,1550 g
	S: 21,19%.

1-Äthyl-2-Methyläther des Dithioalizarins.



Entsprechend der Darstellungsweise des Dithiomethyläthers läßt sich der 1-Äthyläther durch Zusatz von Jodäthyl zu der Merkaptidlösung des 2-Thiomethyläthers gewinnen. Aus der wässerigen Lösung scheidet

sich der Äther in gelben Flocken aus. Diese sind sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Kohlenstofftetrachlorid. Durch Kristallisation aus wenig Eisessig wird der Äther in rötlichbraunen, glänzenden Tafeln erhalten, die bei 179° schmelzen.

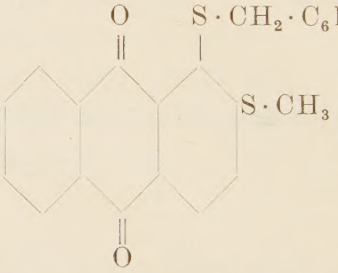
Analyse:

($C_{17}H_{14}O_2S_2 = 314{,}25$)

Berechnet: S: 20,41%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1004 g	$BaSO_4$: 0,1487 g
	S: 20,35%.
2. Angew. Subst:	Gefunden:
0,1000 g	$BaSO_4$: 0,1469 g
	S: 20,18%.

1-Benzyl-2-methyläther des Dithioalizarins.



Aus der Lösung des Merkaptids entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid der Benzyläther. Bei seiner Darstellung hat man besonders darauf zu achten, einen Überschuß von Benzylchlorid zu vermeiden, da der Äther in demselben überaus leicht löslich ist. Beim Erkalten des wässerig-alkoholischen Reaktionsgemisches scheidet sich der Äther fast quantitativ ab. Man filtriert ab und erhält ihn aus wenig Eisessig in

braunen Täfelchen vom Schmelzpunkt 205°. Er ist auch in Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform leicht löslich.

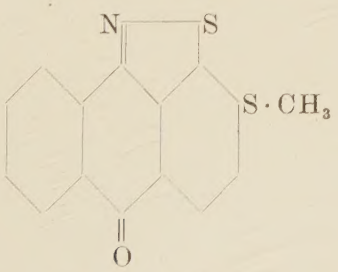
Analyse:

($C_{22}H_{16}O_2S_2 = 376{,}27$)

Berechnet: S: 17,05%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0901 g	$BaSO_4$: 0,1125 g
	S: 17,15%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0931 g	$BaSO_4$: 0,1156 g
	S: 17,06%.

Thiazolverbindung aus dem 1-Rhodan-2-Thiomethyläther.



Dieses Thiazol läßt sich folgendermaßen darstellen. Man schließt 1,5 g 1-Rhodan-2-Thiomethylanthrachinon und 15 ccm konzentriertes Ammoniak (spez. Gew. 0,91) in ein Bombenrohr ein und erhitzt 2—3 Stunden auf 130°. Nach dem Erkalten und Öffnen der Bombe trennt man das braune Reaktionsprodukt durch Filtration von der ammoniakalischen Flüssigkeit. Durch seine Unlöslichkeit in alkoholischem Kali erweist es sich als frei von unverändertem Rhodanid. Das Thiazol ist leicht löslich in Epichlorhydrin, Xylol und Pyridin. Durch

zweimalige Kristallisation aus letzterem gewinnt man es rein in dunkelgrünen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 227° liegt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt etwa 40% des angewandten Rhodanids.

Analyse:

($C_{15}H_9ONS_2 = 283{,}22$)

Berechnet: S: 22,65%.

1. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0992 g	$BaSO_4$: 0,1626 g
	S: 22,52%.
2. Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1024 g	$BaSO_4$: 0,1673 g
	S: 22,45%.

Herrn Privatdozent Dr. Lenhard, dem ich die Anregung zu meiner Arbeit und wohlwollende Förderung verdanke, sowie Herrn Professor Dr. Gattermann, der mich jederzeit gern mit Rat und Tat unterstützte, sage ich meinen herzlichsten Dank.